

(15)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 682 974 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: **95200626.0**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01D 53/86**

(2) Anmeldetag: **16.03.95**

(6) Priorität: **19.05.94 DE 4417453**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.11.95 Patentblatt 95/47**

(4) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**  
**Reuterweg 14**  
**D-60323 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **Weisweiler, Werner, Dr.**  
**Goethering 107**  
**D-75196 Remchingen-Singen (DE)**

(4) **Verfahren zur Entstickung eines Abgases.**

(7) Es wird ein Verfahren zur Entstickung eines Abgases beschrieben, bei dem das mit  $\text{NO}_x$  verunreinigte sowie Sauerstoff und Wasserdampf enthaltende Abgas bei einer Reaktionstemperatur von 350 bis 500 °C in Gegenwart eines Eisensulfat enthaltenden Katalysators mit  $\text{NH}_3$  oder mit einer bei 350 bis 500 °C  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz in einem Reaktor in Kontakt gebracht wird, wobei das Mol-Verhältnis von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  zwischen 0,9 : 1 und 1,1 : 1 liegt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 4, 7$ ) und/oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  verwendet wird, wobei der Katalysator entweder vor dem Eintrag in den Reaktor mit 1 bis 6 Mol  $\text{NH}_3$  pro Mol Katalysator bei 20 bis 80 °C während 1 bis 10 s beladen oder vor dem Eintrag in den Reaktor mit der  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz gemischt wird.

EP 0 682 974 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entstickung eines Abgases, bei dem das mit  $\text{NO}_x$  verunreinigte sowie Sauerstoff und Wasserdampf enthaltende Abgas bei einer Reaktionstemperatur von 350 bis 500 °C in Gegenwart eines Eisensulfat enthaltenden Katalysators mit  $\text{NH}_3$  oder mit einer bei 350 bis 500 °C  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz in einem Reaktor in Kontakt gebracht wird, wobei das Mol-Verhältnis von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  zwischen 0,9 : 1 und 1,1 : 1 liegt.

Viele Abgase, die bei chemischen Prozessen oder bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe anfallen, enthalten neben anderen Schadstoffen auch die Oxide des Stickstoffs  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , die mit der allgemeinen Formel  $\text{NO}_x$  und dem in der Technik gebräuchlichen Begriff "Stickoxide" bezeichnet werden. Stickoxide sind gasförmige Schadstoffe, die als Umweltgifte wirken und daher aus den Abgasen entfernt werden müssen, bevor diese in die Atmosphäre entlassen werden. Die mit Stickoxiden verunreinigten Abgase enthalten je nach Herkunft zwischen 100 und 10000 mg  $\text{NO}_x$  pro  $\text{Nm}^3$ , wobei das  $\text{NO}$  die Hauptmenge der Stickoxide bildet.

Aus der DE-OS 24 54 514 ist ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden bekannt, bei dem man die Stickoxide mit einem Metallsulfatkatalysator in einer Atmosphäre, in der Ammoniak vorhanden ist, zusammenführt und bei dem als Metallsulfatkatalysator Kupfersulfat, Mangansulfat, Nickelsulfat, Eisensulfat, Kobaltsulfat, Zinksulfat oder Aluminiumsulfat oder Gemische dieser Stoffe verwendet wird. Bei diesem bekannten Verfahren ist ferner vorgesehen, daß man das Metallsulfat in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Katalysator und Träger, verwendet und daß man das Ammoniak in der 0,67- bis 4-fachen stöchiometrischen Menge einsetzt. Die Entstickungsreaktion soll im Temperaturbereich von 350 bis 450 °C ablaufen.

Aus der DE-OS 36 42 980 ist ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von in einem Gas enthaltenen  $\text{NO}$  mit dem Reduktionsmittel  $\text{NH}_3$  bekannt, bei dem das  $\text{NO}$ -haltige Gas mit  $\text{NH}_3$  gemischt und die Mischung bei 185 bis 500 °C sowie bei Normaldruck am Katalysator zur Reaktion gebracht wird, wobei der Katalysator aus einem sauren Träger sowie den katalytisch aktiven Substanzen  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  und/oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  besteht, welche in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% auf dem Träger aufgebracht sind. Bei diesem bekannten Verfahren ist vorgesehen, daß der saure Träger aus  $\text{SiO}_2$ , Aluminiumsilikaten oder  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besteht und daß dem  $\text{NO}$ -haltigen Gas  $\text{NH}_3$  im Mol-Verhältnis  $\text{NO}$  zu  $\text{NH}_3 = 1 : 0,7$  bis  $1 : 1,3$  zugesetzt wird.

Die DE-OS 41 25 004 offenbart ein Verfahren zur Entstickung der bei der Herstellung von Zement anfallenden Abgase, bei dem die mit Roh-

mehl beladenen Abgase bei 300 bis 450 °C mit  $\text{NH}_3$  in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion gebracht werden, wobei das  $\text{NH}_3$  dem Abgas in einem Mol-Verhältnis  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO} = 0,7 : 1$  bis  $1,5 : 1$  zugegeben wird und bei dem als katalytisch aktive Substanz Eisensulfat oder eine Mischung aus Eisensulfat und Mangansulfat verwendet wird. Das Verfahren kann besonders vorteilhaft durchgeführt werden, wenn das Abgas bei 300 bis 450 °C dem Vorwärmer entnommen, mit  $\text{NH}_3$  gemischt und einem Zyklon- oder Wirbelschichtreaktor zugeführt wird, in dem sich ein Katalysator befindet, der aus einem Träger besteht, welcher mit der katalytisch aktiven Substanz dotiert ist, und daß das Abgas nach Verlassen des Zyklon- oder Wirbelschichtreaktors in den Vorwärmer zurückgeführt wird. Beim bekannten Verfahren hat sich alternativ als Katalysator kristallines Eisensulfat oder eine Mischung aus kristallinem Eisensulfat und kristallinem Mangansulfat bewährt, wobei der Katalysator eine Teilchengröße von 50 bis 500  $\mu\text{m}$  hat.

Schließlich wurde in der deutschen Patentanmeldung P 43 13 479.3 ein Verfahren zur Entstickung der bei der Herstellung von Zement anfallenden Abgase vorgeschlagen, bei dem dem Abgas nach Verlassen des Drehrohrofens bei einer Temperatur von 750 bis 950 °C Ammoniak zugegeben wird, wobei das Verhältnis  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  gleich  $1 : 0,8$  bis  $1 : 1$  beträgt, und bei dem das Abgas bei einer Temperatur von 300 bis 450 °C mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der als aktive Substanz Eisensulfat oder eine Mischung aus Eisensulfat und Mangansulfat enthält. Auch bei diesem Verfahren ist vorgesehen, daß als Katalysator kristallines Eisensulfat oder eine Mischung aus kristallinem Eisensulfat und kristallinem Mangansulfat verwendet wird, wobei der Katalysator eine Teilchengröße von 50 bis 500  $\mu\text{m}$  hat und im Abgasstrom vor dem obersten Zyklon des Vorwärmers in einer Menge von 0,1 bis 3 g/ $\text{Nm}^3$  verteilt wird.

Bei der Durchführung der bekannten Verfahren hat sich gezeigt, daß in einigen Fällen im entstickten Abgas noch  $\text{NH}_3$  vorhanden ist, das bereits in sehr geringen Mengen zu Geruchsbelästigungen führt und daher möglichst quantitativ aus dem Abgas entfernt werden muß. Dieser sogenannte Ammoniak-Schlupf muß bereits bei der Entstickungsreaktion vermieden werden, denn eine nachträgliche Entfernung des  $\text{NH}_3$  aus dem Abgas würde das Entstickungsverfahren mit zu hohen Kosten belasten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Entstickungsverfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das es ermöglicht,  $\text{NH}_3$  in möglichst nahstöchiometrischer Menge, bezogen auf  $\text{NO}_x$ , zur Durchführung der Entstickungsreaktion zu verwenden, um den Ammoniak-Schlupf zu minimieren.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Katalysator  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 4, 7$ ) und/oder  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  verwendet wird, wobei der Katalysator entweder vor dem Eintrag in den Reaktor mit 1 bis 6 Mol  $\text{NH}_3$  pro Mol Katalysator bei 20 bis  $80^\circ\text{C}$  während 1 bis 10 s beladen oder vor dem Eintrag in den Reaktor mit der  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz gemischt wird. Es hat sich gezeigt, daß kristallines kristallwasserfreies oder kristallwasserhaltiges  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$  bis zu 6 Mol  $\text{NH}_3$  aufnimmt, wenn es mit  $\text{NH}_3$  bei 20 bis  $80^\circ\text{C}$  in Kontakt gebracht wird. Diese Reaktion, die für kristallwasserfreies  $\text{FeSO}_4$  in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen, Teil B, 1932, S. 434/435, beschrieben ist, kann auch mit kristallwasserhaltigem  $\text{FeSO}_4$ , kristallwasserfreiem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oder kristallwasserhaltigem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  realisiert werden, wobei pro Mol  $\text{FeSO}_4$  vorzugsweise 1, 4 und 7 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  und pro Mol  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  9 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden sind. In überraschender Weise wurde gefunden, daß das in einer Menge von 1 bis 6 Mol komplex gebundene  $\text{NH}_3$  bei 350 bis  $500^\circ\text{C}$  in situ sehr schnell abgegeben wird, daher in sehr reaktiver Form vorliegt und mithin eine nahstöchiometrische Umsetzung des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}_x$  ermöglicht. Das  $\text{NH}_3$  kann also auf dem erfindungsgemäßen Weg sehr viel gezielter als bisher zur Entstickung verwendet werden. In analoger Weise wurde ferner gefunden, daß auch ein Gemisch, welches aus dem Katalysator und einer  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz besteht sowie vor dem Eintrag in den Entstickungsreaktor hergestellt wird, ein gezieltes Einbringen des  $\text{NH}_3$  in die Entstickungsreaktion und damit eine nahstöchiometrische Umsetzung mit  $\text{NO}_x$  ermöglicht. Auch bei Schwankungen des  $\text{NO}_x$ -Gehalts der zu entstickenden Abgase wurde bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kein Ammoniak-Schlupf beobachtet, denn die Geruchsprüfung der entstickten Abgase war in bezug auf  $\text{NH}_3$  negativ.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Reaktionstemperatur 400 bis  $450^\circ\text{C}$  beträgt. In diesem Temperaturbereich konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Entstickungsleistung  $> 90\%$  sicher eingehalten werden.

Nach der Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn als Reaktor ein Flugstromreaktor, ein Wirbelschichtreaktor oder ein System einer zirkulierenden Wirbelschicht verwendet wird. Im Flugstromreaktor sollten die eingetragenen Feststoffteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 10 bis  $50\text{ }\mu\text{m}$  haben. Im Wirbelschichtreaktor sind Feststoffteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 bis  $500\text{ }\mu\text{m}$  zu verwenden. Im System der zirkulierenden Wirbelschicht ist für die eingetragenen Feststoffteilchen

ein mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 20 bis  $200\text{ }\mu\text{m}$  zu wählen. Die Gasgeschwindigkeit beträgt im Wirbelschichtreaktor 0,5 bis 3 m/s, im System der zirkulierenden Wirbelschicht 3 bis 8 m/s, vorzugsweise 4 bis 5 m/s, und im Flugstromreaktor 6 bis 20 m/s. Die zirkulierende Wirbelschicht ist als Zirkulationssystem gestaltet, das aus einem Reaktor, einem Feststoff-Abscheider und einer Feststoff-Rückführleitung besteht. Die zirkulierende Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß - im Unterschied zur klassischen Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist - Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Gasraum ist bei einer zirkulierenden Wirbelschicht nicht existent; jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab. Die Betriebsbedingungen einer zirkulierenden Wirbelschicht sind bekanntlich über die Kennzahlen von Froude und Archimedes bestimmt.

Nach der Erfindung wird als  $\text{NH}_3$ -abgebende Substanz Harnstoff, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumoxalat verwendet. Diese Substanzen zerfallen insbesondere in Gegenwart des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes bei 350 bis  $500^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $\text{NH}_3$ , wobei die Zerfallsgeschwindigkeit so hoch ist, daß ständig genügend  $\text{NH}_3$  für die Entstickungsreaktion zur Verfügung steht.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die Beladung des Katalysators in einer Wirbelschicht oder im System einer zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt, wobei als Wirbelgas abgekühltes, entsticktes Abgas oder Luft verwendet wird, die 0,1 bis 3 Vol.-%  $\text{NH}_3$  enthalten. Unter diesen Bedingungen kann eine hinreichend große Menge  $\text{NH}_3$  an den Katalysator angelagert werden, so daß pro Mol Katalysator auf jeden Fall 3 bis 4 Mol  $\text{NH}_3$  gebunden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders kostengünstig durchgeführt werden, wenn die Kontaktzeit des  $\text{NO}_x$ -haltigen Abgases mit dem  $\text{NH}_3$ -haltigen Katalysator oder dem aus dem Katalysator und der  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz bestehenden Gemisch im Reaktor 1 bis 0,05 s beträgt.

Entsprechend der Erfindung wird das Verfahren zur Entstickung von Abgasen der Zementherstellung verwendet. Die Abgase der Zementherstellung enthalten ca. 1000 bis 2000 mg  $\text{NO}_x/\text{Nm}^3$  Abgas, und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Entstickungsleistung  $> 85\%$  erreicht.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung sowie eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 zeigt die Entstickung eines Abgases eines Verbrennungsprozesses und Fig. 2 die Ent-

stickung eines Abgases der Zementherstellung.

Fig. 1 zeigt die Anwendung des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens zur Entstickung von Abgasen,  
die bei der Energiegewinnung durch Verbrennung  
von Kohle anfallen. Dem Kessel (1) wird über die  
Leitung (3) Kohle zugeführt, die mit der über die  
Leitung (2) eingebrachten Luft verbrannt wird. Der  
Verbrennungsprozeß wird mit einem Luftüberschuß  
durchgeführt, so daß im Verbrennungsabgas ca. 3  
bis 8 Vol.-% Sauerstoff enthalten sind. Bei der  
Verbrennung von Kohle im Kessel (1) werden ne-  
ben den Verbrennungsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$   
auch die gasförmigen Schadstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$   
gebildet. Das Wasser liegt im Verbrennungsabgas  
als Wasserdampf vor.  $\text{NO}_x$  ist im Verbrennungsab-  
gas in einer Menge von 250 mg pro  $\text{Nm}^3$ , berech-  
net als  $\text{NO}$ , vorhanden. Tatsächlich liegt das  $\text{NO}_x$   
im Verbrennungsabgas zu 90 % als  $\text{NO}$  und zu 10  
% als  $\text{NO}_2$  vor. Das Verbrennungsabgas enthält  
außerdem staubförmige Flugasche. Im oberen Teil  
des Kessels (1) wird dem Verbrennungsabgas be-  
reits ein Teil der Verbrennungswärme durch Wär-  
meaustauscherflächen entzogen, die in der Zeich-  
nung nicht dargestellt sind. Die bei der Verbren-  
nung entstehende Asche wird aus dem Kessel (1)  
über die Leitung (25) abgeführt. Das mit  $\text{SO}_2$ ,  
Flugstaub und  $\text{NO}_x$  verunreinigte Verbrennungsab-  
gas wird aus dem Kessel (1) über die Leitung (4) in  
den Wärmeaustauscher (5) geführt, wo eine Ab-  
kühlung auf ca.  $450^\circ\text{C}$  erfolgt. Die dem Wärme-  
austauscher (5) entnommene Verbrennungswärme  
wird zur Energiegewinnung verwendet. Das Ver-  
brennungsabgas gelangt über die Leitung (6) in ein  
System mit zirkulierender Wirbelschicht, welches  
aus dem Reaktor (8), dem Abscheider (10) und der  
Rückführleitung (11) besteht.

Dem Wirbelschichtreaktor (23) wird aus dem  
Vorratsbunker (21) über die Leitung (22)  
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zugeführt, das einen mittleren Teil-  
chendurchmesser  $d_{50}$  von 50  $\mu\text{m}$  hat. Dem Wirbel-  
schichtreaktor (23) wird über die Leitung (20) Luft  
zugeführt, der aus dem Vorratstank (18) über die  
Leitung (19)  $\text{NH}_3$  in einer Menge von 1 Vol.-%  
zugemischt wird. Die als Wirbelgas verwendete  
 $\text{NH}_3$ -haltige Luft erzeugt im Wirbelschichtreaktor  
(23) eine "klassische" Wirbelschicht und hat eine  
Gasgeschwindigkeit von ca. 1 m/s. Der Wirbel-  
schichtreaktor (23) wird bei einer Temperatur von  
 $70^\circ\text{C}$  betrieben, und das  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hat im Wir-  
belschichtreaktor (23) eine mittlere Verweilzeit von  
ca. 8 s. Ein Teilstrom des  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , das im  
Wirbelschichtreaktor (23) pro Mol 4 Mol  $\text{NH}_3$  aufge-  
nommen hat, wird über die Leitung (26) in den  
Vorratsbehälter (17) gefördert. Das den Wirbel-  
schichtreaktor (23) verlassende Wirbelgas wird der  
in der Leitung (2) geführten Verbrennungsluft über  
die Leitung (24) zugemischt. Anstelle der als Wir-  
belgas verwendeten Luft kann auch ein Teilstrom

des entstickten, abgekühlten Abgases verwendet  
werden, dessen  $\text{O}_2$ -Gehalt nur 3 bis 8 Vol.-% be-  
trägt.

An der in der Leitung (6) angeordneten Meß-  
stelle (27) wird der  $\text{NO}_x$ -Gehalt des Verbrennungs-  
abgases kontinuierlich gemessen. In Abhängigkeit  
des  $\text{NO}_x$ -Gehalts wird dem Reaktor (8) über die  
Leitung (16) der mit  $\text{NH}_3$  beladene Katalysator zu-  
geführt. Der Katalysatoreintrag erfolgt unmittelbar  
oberhalb der Einmündung der Abgasleitung (6) in  
den Reaktor (8). Pro  $\text{Nm}^3$  Abgas werden dem Re-  
aktor folgende Katalysator- und  $\text{NH}_3$ -Mengen zuge-  
führt:

200 mg  $\text{NO}_x$  pro  $\text{Nm}^3$  Abgas = 416 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7$   
 $\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3$   
250 mg  $\text{NO}_x$  pro  $\text{Nm}^3$  Abgas = 521 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7$   
 $\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3$   
300 mg  $\text{NO}_x$  pro  $\text{Nm}^3$  Abgas = 625 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7$   
 $\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3$

Dies entspricht einem Mol-Verhältnis  $\text{NO}_x : \text{NH}_3 =$   
1 : 1,05. Der im Reaktor enthaltene Feststoff (Staub  
und Katalysator) wird mit dem Abgas zum überwie-  
genden Teil über die Leitung (9) in den als Zyklon  
gestalteten Abscheider (10) geführt, wo eine Gas-  
Feststoff-Trennung erfolgt. Der im Zyklon (10) ab-  
geschiedene Feststoff wird über die Leitung (11)  
entnommen, wobei ein Teilstrom über die Leitung  
(28) ausgetragen und ein zweiter Teilstrom über  
die Leitung (29) in den Reaktor (8) zurückgeführt  
wird. Der rückgeführte Feststoff wird mit dem in  
der Leitung (7) geführten Teilstrom des Abgases  
fluidisiert. Im Reaktor (8) gibt der mit  $\text{NH}_3$  beladene  
Katalysator das  $\text{NH}_3$  sehr schnell ab und reduziert  
das  $\text{NO}_x$  zu Stickstoff. Nicht verbrauchtes  $\text{NH}_3$  wird  
von dem im Abgas enthaltenen Sauerstoff zu Stick-  
stoff oxidiert. Der Reaktor (8) wird oberhalb der  
Einmündung der Abgasleitung (6) mit einer Gasge-  
schwindigkeit von 5 m/s betrieben. Das Abgas hat  
im Reaktor eine durchschnittliche Verweilzeit (Re-  
aktionszeit) von 0,1 bis 0,2 s. Durch die teilweise  
Kreislaufführung des Feststoffs wird der  $\text{NH}_3$ -Ge-  
halt des Katalysators nahezu quantitativ für die  
Entstickungsreaktion genutzt.

Das entstickte Abgas verläßt den Abscheider  
(10) über die Leitung (12) und gelangt in das  
Elektrofilter (13), wo die noch im Abgas vorhande-  
nen Feststoffteilchen (Flugstaub und Katalysator)  
zu ca. 90 % abgeschieden und über die Leitung  
(14) aus dem Elektrofilter (13) entnommen werden.  
Im Abscheider (10) und in der Leitung (12) können  
Wärmeaustauscherflächen angeordnet werden, um  
die optimale Entstaubungstemperatur einzustellen.  
Das entstaubte Abgas verläßt den Elektrofilter (13)  
über die Leitung (15) mit einem  $\text{NO}_x$ -Gehalt von <  
30 mg  $\text{Nm}^3$ , was einer Entstickungsleistung von 85  
bis 90 % entspricht. Das in der Leitung (15) geführ-

te Abgas enthält kein  $\text{NH}_3$ .

Aus dem in der Leitung (15) geführten, entstickten Abgas wird anschließend das  $\text{SO}_2$  mit einem bekannten Verfahren abgetrennt. Die in den Leitungen (14) und (28) geführten Feststoffe können entweder gesondert deponiert oder mit der in der Leitung (25) geführten Asche vereinigt und anschließend deponiert werden.

Fig. 2 zeigt die Anwendung des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens zur Entstickung von Abgasen,  
die bei der Zementherstellung anfallen. Die Her-  
stellung des Zements umfaßt das Gewinnen und Auf-  
bereiten der Rohstoffe, das Brennen des Rohstoff-  
gemisches zu Zementklinker, das Herstellen der  
Zumahlstoffe sowie das gemeinsame Vermahlen  
des Klinkers und ggf. eines oder mehrerer Zumahl-  
stoffe mit Calciumsulfat als Erstarrungsregler. Die  
Rohstoffe (Kalkstein und Ton) werden trocken auf-  
gemahlen und liefern das Rohmehl. Das Rohmehl  
wird während des Mahlvorgangs durch ein heißes  
Gas getrocknet, danach aufgewärmt und anschlie-  
ßend zu Zementklinker gebrannt. Je nach Bauart  
des Brennofens wird das Rohmehl während ca. 1  
bis 2 h auf die Brenntemperatur von  $1450^\circ\text{C}$  auf-  
gewärmt und verbleibt ca. 10 bis 20 min bei dieser  
Temperatur.

Anschließend wird der Zementklinker möglichst  
schnell abgekühlt. Im Brennofen bilden sich bei  
den hohen Temperaturen der Brennflamme in er-  
heblicher Menge Oxide des Stickstoffs, vorzugs-  
weise  $\text{NO}$ , die aus den Abgasen entfernt werden  
müssen.

Aus der Mahlanlage (1), zu der auch eine Ho-  
mogenisierungs- und eine Trocknungseinrichtung  
gehören, wird das Zementrohmehl über die Leitung  
(2) in die Leitung (3a) des aus mehreren Zyklonen  
bestehenden Vorwärmers eingebracht. Das Roh-  
mehl wird im Abgasstrom suspendiert, der in der  
Leitung (3a) fließt, und gelangt über die Leitung  
(3b) in den Zyklon (4), wo eine Abtrennung der  
Feststoffpartikel erfolgt. Die Feststoffpartikel gelan-  
gen über die Leitung (5) in die Leitung (6a), wo sie  
erneut im Abgasstrom suspendiert werden, der in  
der Leitung (6a) fließt. Die Suspension gelangt  
dann über die Leitung (6b) in den Zyklon (7), wo  
eine abermalige Trennung der Feststoffteilchen er-  
folgt, die über die Leitung (8) in die Leitung (9a)  
gelangen, wo sie erneut im Abgasstrom suspen-  
diert werden. Das Abgas aus dem Zyklon (7) ge-  
langt in die Leitung (3a). Aus der Leitung (9a) tritt  
die Feststoffsuspension über die Leitung (9b) in  
den Zyklon (10) ein, wo sie in ihre Bestandteile  
getrennt wird. Während das Abgas über die Lei-  
tung (6a) abfließt, werden die Feststoffteilchen über  
die Leitung (11) der Leitung (12a) zugeführt, in der  
sie im Abgasstrom suspendiert werden, der aus  
dem als Drehrohrföhrfen gestalteten Brennofen (13) in  
die Leitung (12a) gelangt. Die Feststoffsuspension

tritt über die Leitung (12b) in den Zyklon (14) ein,  
wo die Trennung der Feststoffsuspension erfolgt.  
Während das Abgas über die Leitung (9a) abfließt,  
gelangen die im Zyklon (14) abgeschiedenen Fest-  
stoffe über die Leitung (15) in den Brennofen (13),  
wo sie langsam der Flamme entgegenfließen, die  
durch den Brenner (16) erzeugt wird. Der Zement-  
klinker wird aus dem als Drehrohrföhrfen gestalteten  
Brennofen (13) über die Leitung (17) entnommen.  
Das Zementrohmehl hat in der Leitung (15) in der  
Regel eine Temperatur von  $800$  bis  $900^\circ\text{C}$ , wäh-  
rend in der Leitung (12a) eine Abgastemperatur  
von ca.  $1100$  bis  $1200^\circ\text{C}$  herrscht. Auf dem Weg  
durch die einzelnen Zyklone des Vorwärmers kühlt  
sich das Abgas ab, und die Wärmeenergie wird  
vom Zementrohmehl aufgenommen. Das Abgas  
tritt in die Leitung (3a) mit einer Temperatur von  
ca.  $500$  bis  $600^\circ\text{C}$  ein und kühlt sich in der Leitung  
(3b) sowie im Zyklon (4) auf eine Temperatur von  
 $350$  bis  $450^\circ\text{C}$  ab. Aus dem Zyklon (4) tritt das  
Abgas zur Feinentstaubung über die Leitung (18) in  
ein Elektrofilter ein, das in der Zeichnung nicht  
dargestellt ist.

Aus dem Vorratsbunker (23) wird kristallwass-  
erfreies  $\text{FeSO}_4$ , das einen mittleren Teilchendurch-  
messer  $d_{50}$  von  $50\text{ }\mu\text{m}$  hat, über die Leitung (24) in  
den Wirbelschichtreaktor (22) eingebracht. Das im  
Wirbelschichtreaktor (22) befindliche  $\text{FeSO}_4$  wird  
mit Luft fluidisiert, die in den Wirbelschichtreaktor  
(22) über die Leitung (21) mit einer Gasgeschwin-  
digkeit von  $1\text{ m/s}$  eingebracht wird. Der als Wirbel-  
gas verwendeten Luft wird aus dem Vorratstank  
(19) über die Leitung (20)  $1\text{ Vol.-% NH}_3$  zuge-  
mischt. Anstelle von Luft kann abgekühltes, gerei-  
nigtes Abgas als Wirbelgas verwendet werden. Das  
 $\text{FeSO}_4$  hat im Wirbelschichtreaktor (22) eine durch-  
schnittliche Verweilzeit von  $8\text{ s}$ . Der Wirbelschicht-  
reaktor (22) wird bei einer Temperatur von  $50$  bis  
 $60^\circ\text{C}$  betrieben, wobei das  $\text{FeSO}_4$   $6\text{ Mol NH}_3$   
bindet. Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wird der  
mit  $\text{NH}_3$  beladene Katalysator über die Leitung (25)  
in die Dosiereinrichtung (26) gefördert und gelangt  
anschließend über die Leitung (27) in die Leitung  
(3b). Der Eintrag des mit  $\text{NH}_3$  beladenen Katalysa-  
tors erfolgt an einer Stelle, wo die Temperatur etwa  
 $420^\circ\text{C}$  beträgt. Das in den Leitungen (3a) und (3b)  
geführte Abgas hat einen durchschnittlichen  $\text{NO}_x$ -  
Gehalt von  $1000\text{ mg pro Nm}^3$  Abgas, berechnet als  
 $\text{NO}$ . Im Abgas sind außerdem ca.  $750\text{ g Zement-}$   
 $\text{rohmehl pro Nm}^3$  Abgas suspendiert. An der Meß-  
stelle (29) wird der  $\text{NO}_x$ -Gehalt des Abgases konti-  
nuierlich ermittelt, und die zugeführte Menge des  
mit  $\text{NH}_3$  beladenen Katalysators wird entsprechend  
der  $\text{NO}_x$ -Konzentration geregelt. Über die Leitung  
(27) werden der in der Leitung (3b) geföhrten Gas-  
Feststoffsuspension folgende Katalysator- und  
 $\text{NH}_3$ -Mengen zugeführt:

900 mg NO pro Nm<sup>3</sup> Abgas = 1330 mg FeSO<sub>4</sub> • 6 NH<sub>3</sub>

1000 mg NO pro Nm<sup>3</sup> Abgas = 1480 mg FeSO<sub>4</sub> • 6 NH<sub>3</sub>

1100 mg NO pro Nm<sup>3</sup> Abgas = 1630 mg FeSO<sub>4</sub> • 6 NH<sub>3</sub> 5

Dies entspricht einem Mol-Verhältnis NO<sub>x</sub> zu NH<sub>3</sub> = 1 : 1,05. In der Leitung (3b) und im Zyklon (4) wird das NH<sub>3</sub> sehr schnell abgespalten und reduziert das vorhandene NO<sub>x</sub> zu Stickstoff, wobei der Entstickungsgrad > 90 % ist. Das in der Leitung (18) geführte Abgas hat einen NO<sub>x</sub>-Gehalt, berechnet als NO, < 100 mg pro Nm<sup>3</sup>; Ammoniak konnte im entstickten Abgas nicht nachgewiesen werden. Das aus dem Wirbelschichtreaktor (22) austretende Wirbelgas wird über die Leitung (28) in den Brenner (16) geführt und dort als Verbrennungsluft genutzt.

Nach der Erfindung ist es möglich, das NH<sub>3</sub> in Form von NH<sub>3</sub>-abgebenden Substanzen in den Entstickungsreaktor in der Weise einzubringen, daß eine NH<sub>3</sub>-abgebende Substanz mit dem Katalysator vor Eintritt in den Reaktor gemischt wird. Als NH<sub>3</sub>-abgebende Substanz hat sich insbesondere Harnstoff bewährt. Zur Entstickung von 1 Nm<sup>3</sup> Abgas der Zementherstellung mit einem NO<sub>x</sub>-Gehalt von 1000 mg pro Nm<sup>3</sup> kann in die Leitung (3b) ein Gemisch aus 1 g kristallwasserfreiem FeSO<sub>4</sub> und 1,05 g Harnstoff eingebracht werden. Auch mit dieser Arbeitsweise wird ein Entstickungsgrad > 90 % erreicht.

Die katalytische Reduktion der Stickoxide wird durch die Gegenwart des Rohmehlstaubs nicht beeinträchtigt, so daß eine Entstaubung des Abgases vor der Entstickung nicht erforderlich ist. Die benötigte Menge des Katalysators ist so gering, daß er im Zementrohmehl bleiben kann, ohne daß es zu Störungen der Zementqualität kommt, zumal eine bestimmte Menge Eisenoxid im Zementklinker vorhanden sein muß.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entstickung eines Abgases, bei dem das mit NO<sub>x</sub> verunreinigte sowie Sauerstoff und Wasserdampf enthaltende Abgas bei einer Reaktionstemperatur von 350 bis 500 °C in Gegenwart eines Eisensulfat enthaltenden Katalysators mit NH<sub>3</sub> oder mit einer bei 350 bis 500 °C NH<sub>3</sub>-abgebenden Substanz in einem Reaktor in Kontakt gebracht wird, wobei das Mol-Verhältnis von NO<sub>x</sub> zu NH<sub>3</sub> zwischen 0,9 : 1 und 1,1 : 1 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> • xH<sub>2</sub>O (x = 1, 4, 7) und oder Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O verwendet wird, wobei der Katalysator entweder vor dem Eintrag in den Reaktor mit 1

bis 6 Mol NH<sub>3</sub> pro Mol Katalysator bei 20 bis 80 °C während 1 bis 10 s beladen oder vor dem Eintrag in den Reaktor mit der NH<sub>3</sub>-abgebenden Substanz gemischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur 400 bis 450 °C beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktor ein Flugstromreaktor, ein Wirbelschichtreaktor oder ein System einer zirkulierenden Wirbelschicht verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als NH<sub>3</sub>-abgebende Substanz Harnstoff, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumoxalat verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Katalysators in einer Wirbelschicht oder im System einer zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt, wobei als Wirbelgas abgekühltes, entsticktes Abgas oder Luft verwendet wird, die 0,1 bis 3 Vol.-% NH<sub>3</sub> enthalten.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit des NO<sub>x</sub>-haltigen Abgases mit dem NH<sub>3</sub>-haltigen Katalysator oder dem aus dem Katalysator und der NH<sub>3</sub>-abgebenden Substanz bestehenden Gemisch im Reaktor 1 bis 0,05 s beträgt.
7. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Entstickung von Abgasen der Zementherstellung.

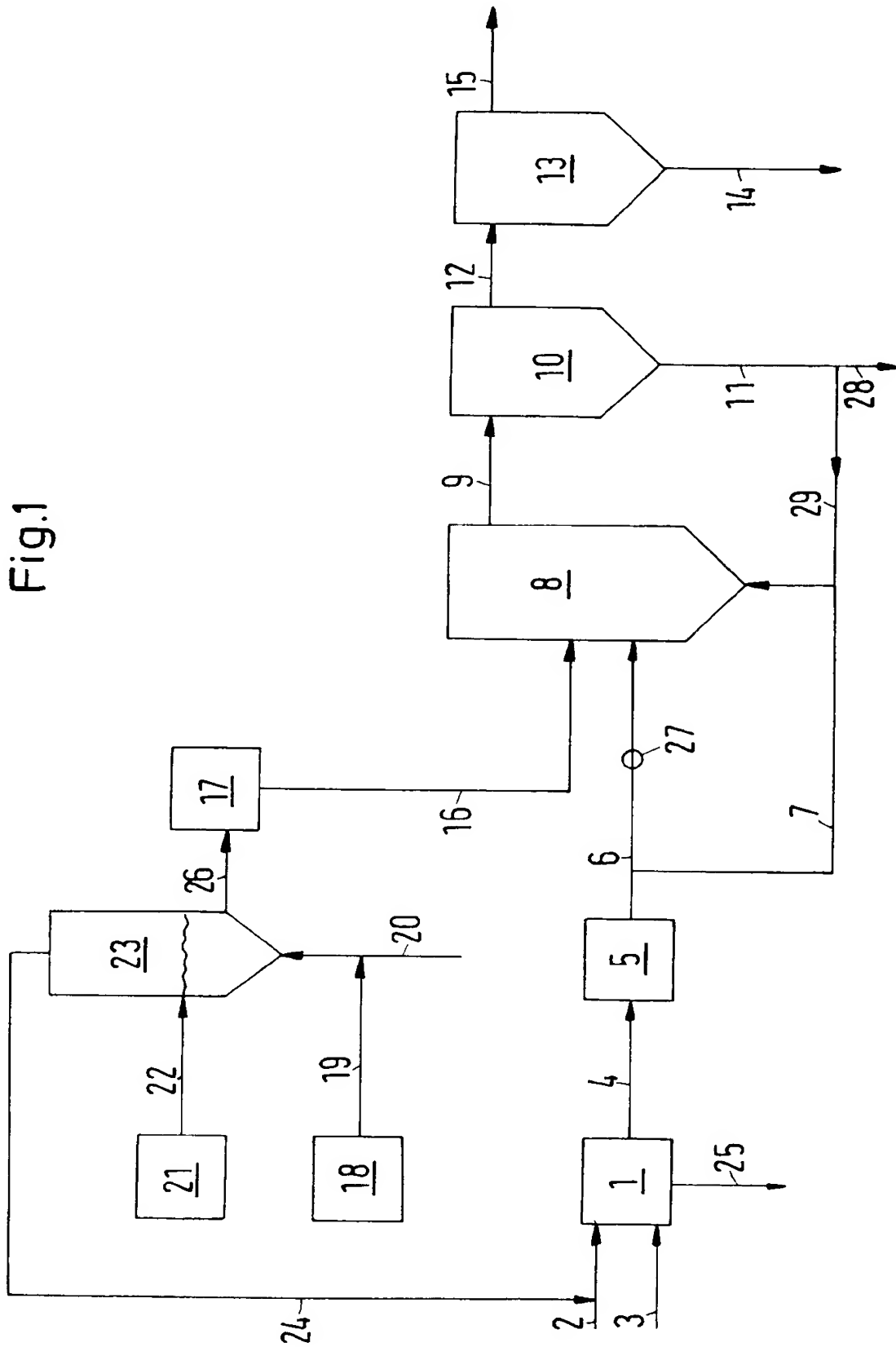


Fig.2

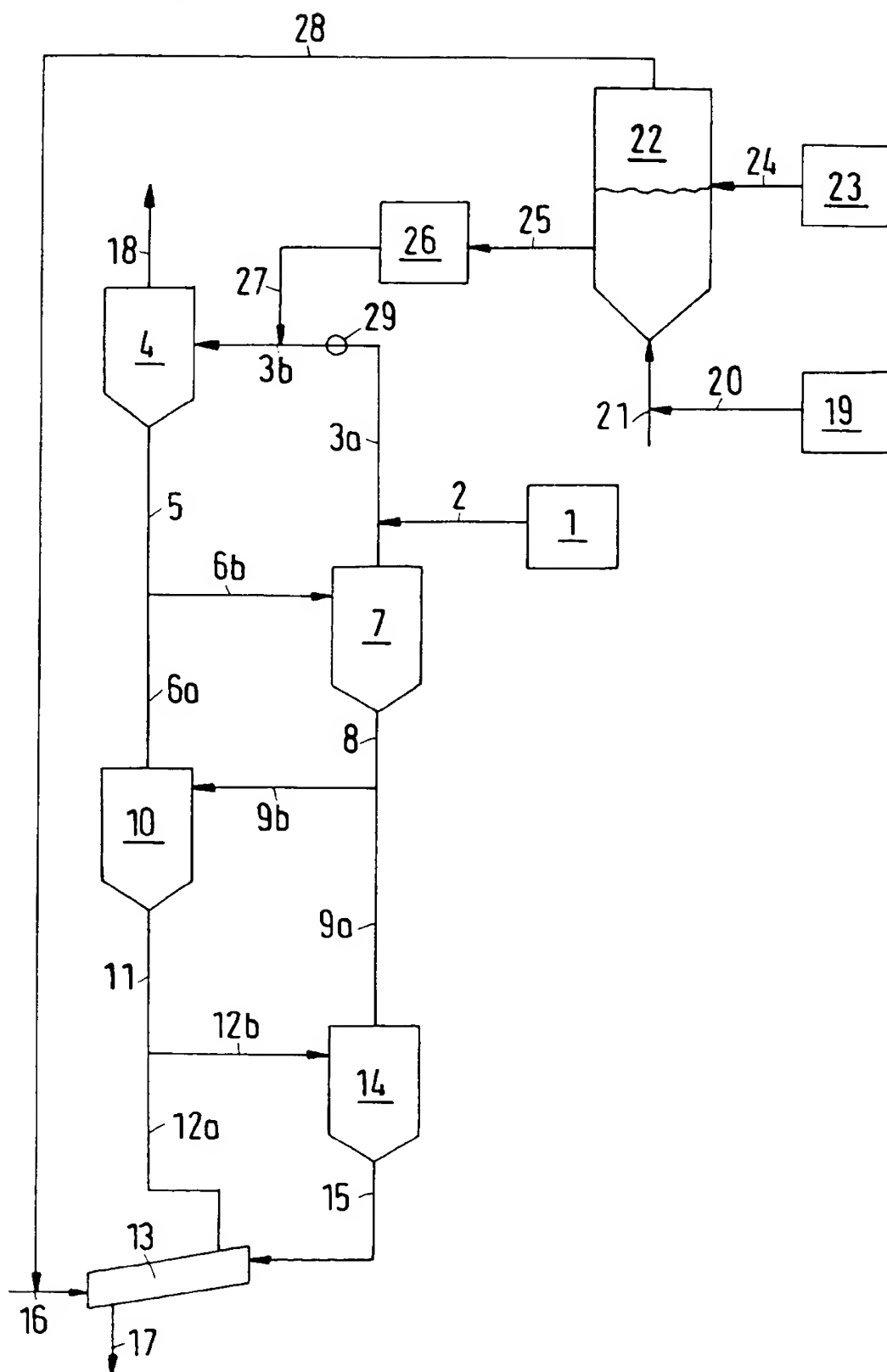




Fig. 1

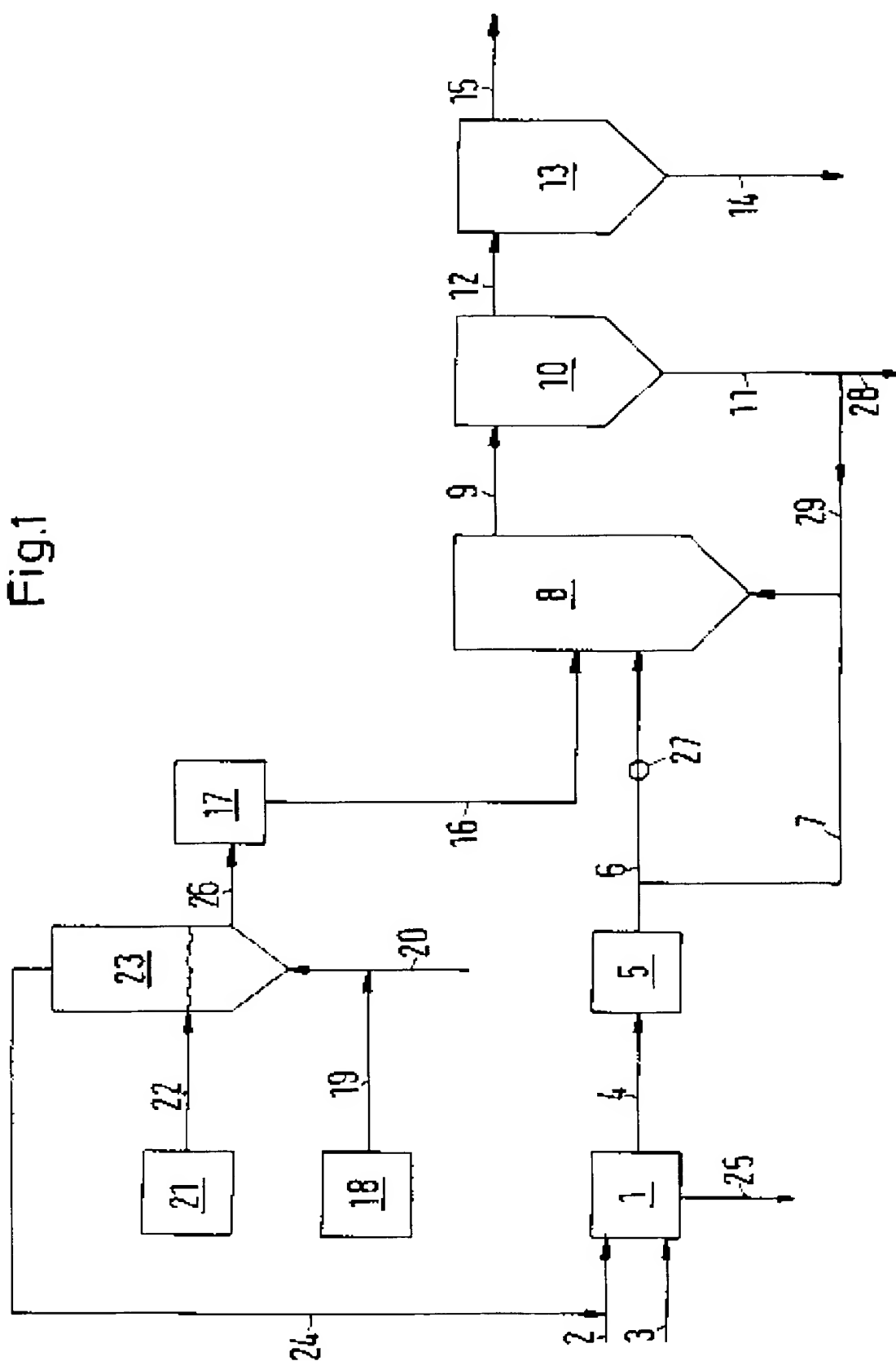
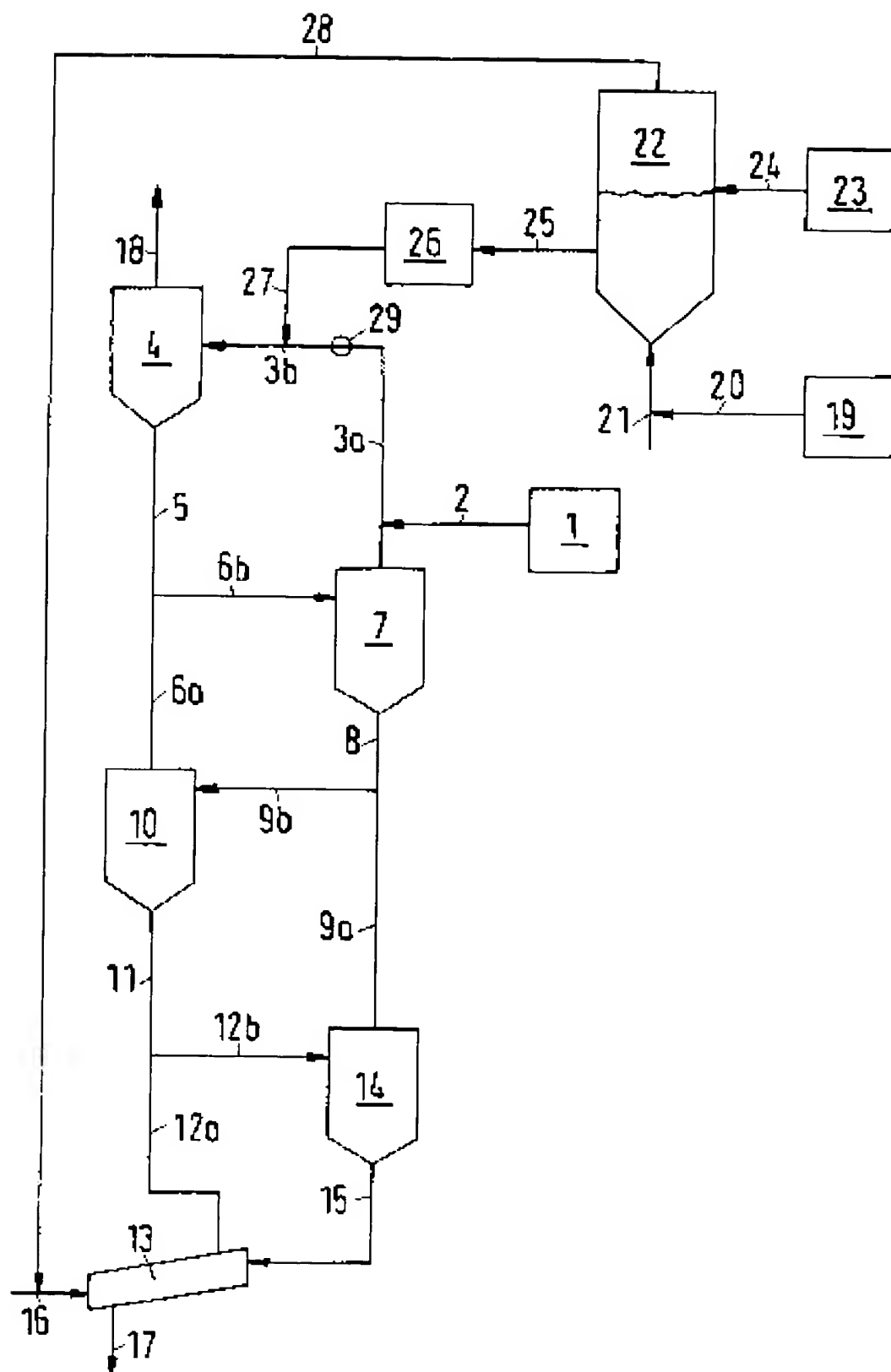


Fig.2



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 682 974 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
30.10.1996 Patentblatt 1996/44

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01D 53/86**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
22.11.1995 Patentblatt 1995/47

(21) Anmeldenummer: **95200626.0**

(22) Anmeldetag: 16.03.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE**

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**  
**60323 Frankfurt am Main (DE)**

(30) Priorität 19.05.1994 DE 4417453

(72) Erfinder: **Weisweiler, Werner, Dr.**  
**D-75196 Remchingen-Singen (DE)**

**(54) Verfahren zur Entstickung eines Abgases**

(57) Es wird ein Verfahren zur Entstickung eines Abgases beschrieben, bei dem das mit  $\text{NO}_x$  verunreinigte sowie Sauerstoff und Wasserdampf enthaltende Abgas bei einer Reaktionstemperatur von 350 bis 500°C in Gegenwart eines Eisensulfat enthaltenden Katalysators mit  $\text{NH}_3$  oder mit einer bei 350 bis 500°C  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz in einem Reaktor in Kontakt gebracht wird, wobei das Mol-Verhältnis von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NH}_3$  zwischen 0,9 : 1 und 1,1 : 1 liegt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 4, 7$ ) und/oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  verwendet wird, wobei der Katalysator entweder vor dem Eintrag in den Reaktor mit 1 bis 6 Mol  $\text{NH}_3$  pro Mol Katalysator bei 20 bis 80°C während 1 bis 10 s beladen oder vor dem Eintrag in den Reaktor mit der  $\text{NH}_3$ -abgebenden Substanz gemischt wird.

**EP 0 682 974 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 20 0626

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	WO-A-95 31273 (WHEELABRATOR CLEAN AIR SYSTEMS) 23.November 1995 * das ganze Dokument *	1-7	B01D53/86
P,X, D	DE-C-43 13 479 (METALLGESELLSCHAFT AG) 16.Juni 1994 * Spalte 5, Zeile 26 - Spalte 6, Zeile 36 *	1-9	
A,D	DE-A-41 25 004 (METALLGESELLSCHAFT AG) 28.Januar 1993 * das ganze Dokument *	1-9	
A,D	DE-A-36 42 980 (METALLGESELLSCHAFT AG) 23.Juni 1988 * das ganze Dokument *	1-9	
A	DE-A-25 52 003 (UBE INDUSTRIES) 26.Mai 1977 * das ganze Dokument *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10.September 1996	Prüfer Dack, S
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1501 01/92 (P0403)